

US 5,463,057



① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
③ EP 0 613 466 B 1  
⑩ DE 693 30 045 T 2

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 07 D 213/22**  
C 07 D 215/00  
C 07 D 401/04  
C 07 D 471/04  
C 09 B 57/10  
H 01 L 31/04

②	Deutsches Aktenzeichen:	693 30 045.0
⑧	PCT-Aktenzeichen:	PCT/EP93/02221
⑨	Europäisches Aktenzeichen:	93 919 105.2
⑦	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 94/04497
⑥	PCT-Anmeldetag:	19. 8. 1993
③	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	3. 3. 1994
②	Erstveröffentlichung durch das EPA:	7. 9. 1994
③	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	21. 3. 2001
④	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	27. 9. 2001

⑩ Unionspriorität:  
9217811      21. 08. 1992    GB

⑦ Patentinhaber:  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,  
Lausanne, CH

⑦ Vertreter:  
Haft, von Puttkamer, Berngruber, Czybulka, 81669  
München

⑧ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,  
NL, PT, SE

⑦ Erfinder:  
GRAETZEL, Michael, CH-1015 St-Sulpice, CH;  
NAZEERUDDIN, Khaja, Mohammad, CH-1022  
Chavannes, CH

⑤ ORGANISCHE VERBINDUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 30 045 T 2

DE 693 30 045 T 2

22.05.01

93919105.2 - 0 613 466

16681

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Die Erfindung betrifft neue Übergangsmetallfarbstoffe und deren Verwendung in Photovoltaikzellen. Titandioxidfilme können mit diesen Farbstoffen beschichtet werden, um die Einrichtung für die Umwandlung von sichtbarem Licht in elektrische Energie wirksam zu machen.

Titandioxidfilme (Schichten) sind für ihre halbleitenden Eigenschaften bekannt, und diese Eigenschaft macht sie für Photovoltaikzellen brauchbar. Titandioxid hat jedoch eine große Bandlücke und absorbiert daher kein Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums. Für Solaranwendungen ist es wichtig, dass Titandioxid mit einem fotosensibilisierenden Mittel beschichtet wird, welches das Licht in dem Wellenlängenbereich aufnimmt, in dem die Sonne Licht abgibt, d.h. zwischen 300 und 2000 nm. Thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass die Umwandlung von Solarenergie in Elektrizität am wirksamsten erreicht wird, wenn alle emittierten Photonen mit Wellenlängen unter 820 nm durch das fotosensibilisierende Mittel absorbiert werden. Der optimale Farbstoff zur Solarumwandlung sollte daher einen Absorptionsanfang von etwa 800 nm aufweisen, und das Absorptionsspektrum sollte so sein, dass es den gesamten sichtbaren Bereich abdeckt.

Eine zweite Forderung an eine wirksame Sonnenlichtenergieumwandlung besteht darin, dass der Farbstoff, nachdem er das Licht absorbiert und dadurch einen energiereichen Zustand angenommen hat, in der Lage ist, praktisch mit einer Quantenausbeute von eins ein Elektron in das Leitungsband des Titandioxidfilms zu injizieren. Dies erfordert, daß der Farbstoff an die Oberfläche des Titandioxids durch geeignete Kupplungsgruppen gebunden ist. Die Funktion der Kupplungsgruppe besteht darin, eine

20.05.01

elektronische Verbindung zwischen der chromophoren Gruppe des Farbstoffs und dem Leitungsband des Halbleiters herzustellen. Diese Art elektronische Verbindung ist erforderlich, um den Elektronentransfer zwischen dem erregten Zustand des Farbstoffbandes und des Leitungsbandes zu erleichtern. Geeignete Kupplungsgruppen sind p-leitende Substituenten, wie Carboxylatgruppen, Cyanogruppen, Phosphatgruppen oder Chelatgruppen mit p-leitendem Charakter, wie Oxime, Dioxime, Hydroxychinoline, Salicylate und alpha-Keto-enolate. Die Elektronen, die durch den Farbstoff fotoinjiziert sind, erzeugen einen elektrischen Strom in dem äußeren Stromkreis, wenn die Photovoltaikzelle in Betrieb ist.

Demgemäß ist eine neue Reihe von Farbstoffen zum Einsatz als fotosensitives Mittel entwickelt worden.

Nach der Erfindung wird eine Verbindung der Formel (I) zur Verfügung gestellt



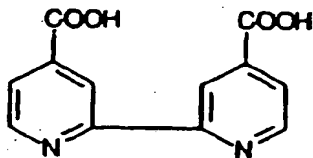
worin

n 1 oder 2, vorzugsweise 2 ist,

Ru Ruthenium ist;

jedes X unabhängig ausgewählt aus Cl, SCN, H<sub>2</sub>O, Br, J, CN, -NCO und SeCN; und

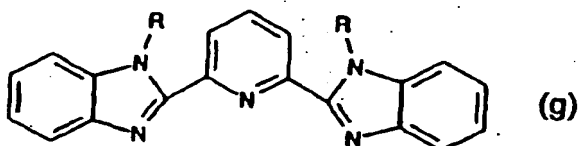
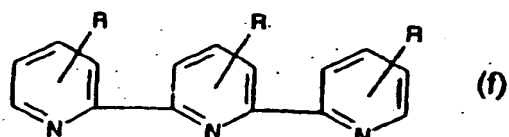
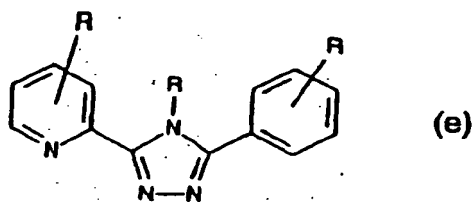
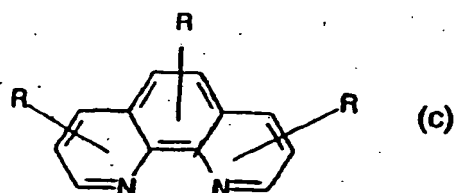
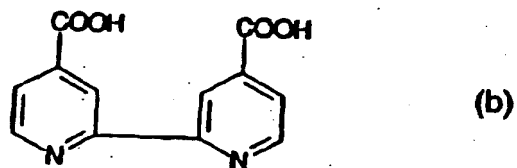
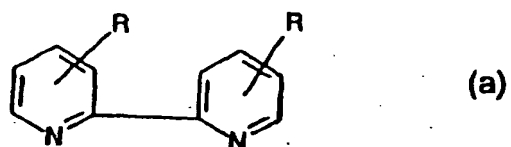
L ein Ligand ist der Formel



und

22.05.01

$L_1$  ein Ligand ist, der aus den Formel (a) bis (g) ausgewählt wird



22.08.01

worin jedes R unabhängig ausgewählt wird aus OH, Wasserstoff, C<sub>1-20</sub>Alkyl, -OR<sub>a</sub> oder -N(R<sub>a</sub>)<sub>2</sub> und jedes R<sub>a</sub> unabhängig Wasserstoff oder ein C<sub>1-4</sub>Alkyl ist.

Bevorzugte Gruppen von L<sub>1</sub> sind jene der Formel (a), (b), (c) und (d).

Bevorzugt ist X Cl, CN, -NCO oder -SCN.

Vorzugsweise ist L<sub>1</sub> ausgewählt aus einem Liganden der Formel (a), worin R OH, Wasserstoff oder ein C<sub>1-20</sub>Alkyl ist (noch bevorzugter ist R Wasserstoff oder ein C<sub>1-20</sub>Alkyl), der Formel (b) oder der Formel (c), worin R Wasserstoff ist.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (I) sind jene, bei denen

L<sub>1</sub> ausgewählt wird aus einem Liganden der Formel (a), worin R Wasserstoff oder ein C<sub>1-20</sub>Alkyl (vorzugsweise C<sub>1-15</sub>Alkyl) ist, oder der Formel (b);

X ausgewählt wird aus CL, CN, -NCO und SCN, und L so ist, wie vorstehend angegeben.

Am meisten bevorzugt ist L<sub>1</sub> ein Ligand der Formel (b).

Besonders bevorzugt ist cis- und trans (vorzugsweise cis)-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)-ruthenium (II).

In der Formel (a) sind die Gruppen R jeweils vorzugsweise in der Paraposition zu dem N-Atom in der 4-Position.

22.05.01

Nach der Erfindung werden Photovoltaikzellen bereitgestellt, mit:

einer elektrisch leitenden Schicht (vorzugsweise lichtdurchlässig), welche auf einem Träger (vorzugsweise einer Glasplatte, einer transparenten Polymerplatte oder -folie oder einer Metalloberfläche) abgelagert ist, auf dem eine oder mehrere (vorzugsweise eine poröse große Oberfläche aufweisende) Titandioxidschichten aufgebracht sind, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der oben angegebenen Formel I (als fotosensibilisierendes Mittel) auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht ist.

Nach der Erfindung wird weiterhin eine Photovoltaikzelle bereitgestellt, mit:

- i) zwei Elektroden, von denen wenigstens eine transparent ist und eine Durchlässigkeit für sichtbares Licht von mindestens 60% aufweist, wobei die Platten derart angeordnet sind, dass zwischen Ihnen ein Behälter gebildet wird, in welchem Behälter ein Elektrolyt enthalten ist, wobei bei einer der Elektroden, die einen Titandioxidfilm (vorzugsweise mit einer großen Oberfläche) aufweisen, der Film mit einem fotosensibilisierenden Mittel beschichtet ist; und
- ii) Mitteln, die den Durchgang eines durch die Zelle erzeugten elektrischen Stromes erlauben;

dadurch gekennzeichnet, dass das fotosensitive Mittel eine Verbindung der oben angegebenen Formel I ist.

Vorzugsweise umfaßt die erfindungsgemäße Photovoltaikzelle

- i) eine elektrisch leitende erste Platte, auf die ein Titandioxidfilm aufgebracht ist (der Film weist

22.05.01

- vorzugsweise eine Dicke von 0,1-50 Mikrometer auf), wobei der Film mit einem fotosensibilisierenden Mittel beschichtet ist; und
- ii) eine leitende zweite Platte ohne  $\text{TiO}_2$ -Film, die von der ersten Platte durch eine dünne Elektrolytschicht getrennt ist, wobei die Durchlässigkeit für sichtbares Licht bei wenigstens einer der Platten mindestens 60% ist (vorzugsweise auch für Sonnenlicht);

dadurch gekennzeichnet, dass das fotosensitive Mittel eine Verbindung der oben angegebenen Formel I ist.

Die zweite Platte (auch als "Gegenelektrode" bekannt), kann mit einer dünnen Schicht (vorzugsweise bis zu einer Dicke von 10 Mikrometer) eines Elektrokatalysators beschichtet sein. Die Aufgabe des Elektrokatalysators ist es, den Elektronenübergang von der Gegenelektrode zu dem Elektrolyten zu erleichtern. Eine weitere mögliche Modifikation der Gegenelektrode besteht darin, sie für Licht reflektierend zu machen, das erst durch den Elektrolyten und die erste Platte hindurchgegangen ist.

Weiterhin kann die Außenseite der Glasplatten mit Kunststoffen, wie PS, PMMA oder vorzugsweise PC beschichtet sein, um die  $\text{TiO}_2$ -Schicht, den Farbstoff und den Elektrolyten vor UV-Licht zu schützen, um Langzeitstabilität zu erhalten.

Vorzugsweise enthält der Elektrolyt ein Redoxsystem (Charge-Transfer-Relais). Vorzugsweise schließen solche Systeme Jod/Jodid-Lösungen, Brom/Bromid-Lösungen, Hydrochinon-Lösungen oder Lösungen von Übergangsmetallkomplexen, welche freie Elektronen übertragen, ein. Die Charge-Transfer-Relais, die in dem Elektrolyten vorhanden sind, transportieren die elektrische Ladung von einer Elektrode zur anderen. Sie wirken als reine Vermittler und unterliegen während des Betriebs der Zelle keiner chemischen Reaktion. Vorzugsweise sind die

22.05.01

Elektrolyten in der erfindungsgemäßen Photovoltaikzelle in einem organischen Medium gelöst, sodass der Farbstoff, der auf die Titandioxidoberfläche aufgetragen wird, darin unlöslich ist. Dies hat den Vorteil, dass die Zelle Langzeitstabilität besitzt.

Bevorzugte organische Lösungsmittel für den Elektrolyten umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Wasser, Alkohole und Gemische davon, nichtflüchtige Lösungsmittel wie 3-Methyl(-2-oxazolidon (NMO), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEN), Propylencarbonat, Ethylen-Carbonat und Methylpyrrolidinon, Gemische nichtflüchtiger Lösungsmittel mit Viskositäts-herabsetzenden Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Ethylacetat oder Tetrahydrofuran. Weitere Lösungsmittel sind Dimethylsulfoxid oder Dichlorethan. Sofern sie mischbar sind, können Gemische irgendeines der Vorstehenden eingesetzt werden.

Vorzugsweise weisen die Titandioxidfilme einen Rauigkeitsfaktor von mehr als eins auf, wobei der Rauigkeitsfaktor definiert wird als das Verhältnis der tatsächlichen zur scheinbaren Oberfläche. Der Rauigkeitsfaktor beträgt vorzugsweise 10-1000, insbesondere 50-200. Die Titandioxidschichten werden vorzugsweise auf der leitfähigen Schicht nach zwei Methoden gebildet. Die eine ist die Sol-Gel-Methode, die in "Stalder and Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126:2007" und im Anwendungsbeispiel A beschrieben wird, die andere, die "Kolloidal-Methode" wird in den Anwendungsbeispielen B und D beschrieben.

Bei der Sol-Gel-Methode werden vorzugsweise nur die letzten drei, die letzten zwei oder nur die oberste Titandioxidschicht mit zweiwertigem oder dreiwertigem Metall in einer Menge von nicht mehr als 15 Gew.% Dotierstoff dotiert.



22.05.01

Die Ablagerung des reinen Dotierstoffs in Form einer sehr dünnen obersten Oxidschicht kann jedoch auch vorteilhaft sein. In den letzteren Fällen wird eine Blockierschicht gebildet, die einen Verluststrom am Halbleiter-Elektrolyt-Übergang unterdrückt. Alle  $\text{TiO}_2$ -Schichten werden durch das Sol-Gel-Verfahren, dass im Anwendungsbeispiel A beschrieben ist, gebildet. Vorzugsweise beträgt die Anzahl der abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten 10-11. Vorzugsweise beträgt die Gesamtdicke des  $\text{TiO}_2$ -Films 5 bis 50 Mikrometer (bevorzugter 10-20 Mikrometer).

Die Glas- oder Polymerplatte, die als transparente Platte der erfindungsgemäßen Zelle verwendet wird, besteht aus irgendeinem transparenten Glas oder Polymer, auf dem eine lichtdurchlässige elektrisch leitende Schicht abgeschieden worden ist, derart, dass die Platte vorzugsweise eine Durchlässigkeit für sichtbares Licht von 60-99%, insbesondere 85-95%, aufweist. Die transparente leitende Schicht weist vorzugsweise einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10 Ohm pro Quadratzentimeter auf, vorzugsweise 1 bis 10 Ohm pro Quadratzentimeter. Vorzugsweise ist die transparente leitende Schicht, die für die erfindungsgemäße Photovoltaikzelle verwendet wird, aus Zinndioxid hergestellt, welche mit etwa 0,8 Atomprozent Fluor dotiert ist, und diese Schicht wird auf einem transparenten Substrat abgeschieden, welches aus einem preiswerten Natron-Kalk-Floatglas hergestellt ist. Diese Art leitfähigen Glases kann von der Asahi Glass Company, Ltd., Tokyo, Japan unter dem Markennamen TCO-Glas bezogen werden. Die transparente leitfähige Schicht kann auch aus Indiumoxid hergestellt sein, welches mit bis zu 5% Zinnoxid dotiert ist, abgeschieden auf einem Glassubstrat. Dieses ist von Balzers unter dem Markennamen ITO-Glas erhältlich.

Die fotosensitive Schicht kann hergestellt werden, indem ein nachstehend angegebener erfindungsgemäßer Farbstoff auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht wird.

22.05.01

Cis-(X)<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)-ruthenium(II)-Komplexe (X=Cl, Br, CN und SCN) wirken als ladungsübergangsempfindliches Mittel für nanostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Filme (Dicke 8-12 µm) mit einer sehr hohen inneren Oberfläche (Rauheitsfaktor ca. 1000), welche durch Sintern Kolloidaler Titanoxidpartikel mit einer Größe von 15-30 nm auf einem leitenden Glasträger hergestellt sind. Die Leistungsfähigkeit von cis-Dithiocyanatobis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)-ruthenium(II) ist besonders gut.

Nanostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Filme, die mit einer Monoschicht von 1 µ beschichtet sind, nehmen sehr wirksam sichtbares Licht auf, wobei ihre Absorptionsgrenze bei etwa 800 nm liegt. Die Umwandlung einfallender Photonen in elektrischen Strom ist über einen großen Spektralbereich nahezu quantitativ. Diese Filme können in eine regenerative Dünnschichtsolarzelle eingebaut werden, welche mit einer lichtreflektierenden Gegenelektrode versehen ist. Die Leerlaufspannung kann brauchbar erhöht werden, wenn der mit Farbstoff bedeckte Film mit 4-tert.-Butylpyridin behandelt wird. Die Wirkung der Temperatur auf die Leistungsabgabe und die Langzeitstabilität des Farbstoffes werden ebenfalls untersucht. Zum ersten Mal erreicht eine Vorrichtung, die auf einem einfachen Molekularlichtabsorber basiert, einen Umwandlungswirkungsgrad, der mit einer herkömmlichen Photovoltaikzelle auf Siliciumbasis vergleichbar ist.

Während Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) und seine Homologe als sensibilisierende Redox-Mittel weitreichend untersucht worden sind, ist über die Redox-Eigenschaften von Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Analogen im angeregten Zustand wenig bekannt. Der Grund dafür besteht darin, dass der angeregte Zustand dieser Verbindungen häufig zu kurzzeitig ist, damit homogene bimolekulare Elektronentransferreaktionen auftreten. Die heterogenen Ladungstransferprozesse könnten jedoch durch

22.05.01

solche lichtempfindliche Mittel initiiert werden, da sie in sehr kurzer Zeit ablaufen. Abgesehen von ihrer chemischen Stabilität und dem leichten Zwischenflächenladungsaustausch mit halbleitenden Feststoffen ist festgestellt worden, dass diese Komplexe ein hohes Aufnahmevermögen für sichtbares Licht besitzen, welches größer ist als das der weitreichend untersuchten Trisbipyridyl (Ru(II)-Analoge, wodurch sie für den Einsatz in einem Solarenergiewandler brauchbar sind.

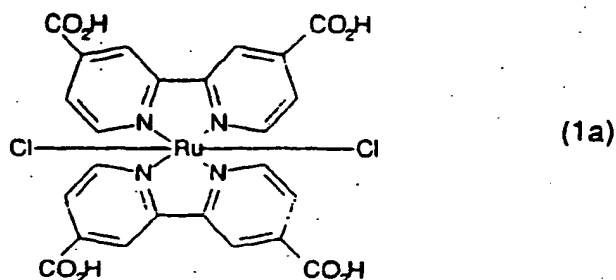
Ein Aspekt der Erfindung bezieht sich auf Ru(II)-Komplexe mit der allgemeinen Formel  $\text{cis}-(\text{X})_2\text{Bis}(2,2'\text{-Bipyridyl-4,4'}\text{-dicarboxylat})\text{-ruthenium(II)-Komplexe}$ , worin X Cl, Br, J, CN und SCN ist. Unter diesen Komplexen zeigt  $\text{cis-Dithiocyanatobis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'}\text{-dicarboxylat})\text{-ruthenium(II)}$  außergewöhnliche Eigenschaften als nicht lichtempfindliches Ladungstransfer-Mittel. Der breite Bereich seiner Absorption für sichtbares Licht und der relativ langlebige erregte Zustand machen es zu einem attraktiven lichtempfindlichen Mittel für homogene und heterogene Redox-Reaktionen. Im Zusammenhang mit den kürzlich entwickelten nanostrukturierten kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Filmen und dem Jod/Trijodid-Elektrolyt in einem Acetonitril/3-Methyl-2-oxazolidinon-Lösungsmittelgemisch wandelt dieser Komplex eine erhebliche Menge an AM1,5-Sonnenstrahlung in elektrische Energie um, wobei annähernd die Leistung polykristalliner Silicium-Photovoltaikzellen erreicht wird.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele erläutert.

22.05.01

## Beispiel 1

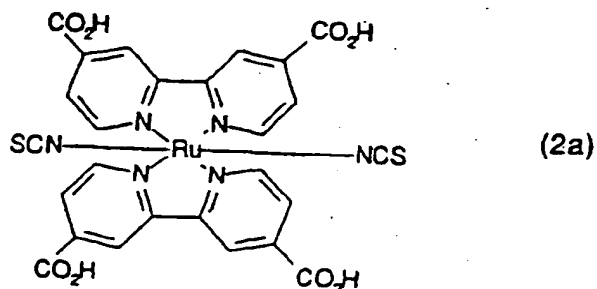
Herstellung von Ru-Bis(4,4'-COOH-2,2'-bipyridyl)-dichlorid-dihydrat, eine Verbindung der Formel 1a



Cis-Ru(II)L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O wird erhalten, indem 60 mg (0,229 mmol) RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Fluka 38-40% Ru) und 113 mg (0,463 mmol) des Liganden L=2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylsäure (Aldrich) in 20 mL DMF 8 Stunden unter Rückfluß und unter Ar umgesetzt werden. Nach dem Abkühlen werden Spuren von RuL<sub>3</sub> abfiltriert. Das meiste DMF-Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft, und Cis-Ru(II)L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit Aceton ausgefällt. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse ergibt C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Ru·2H<sub>2</sub>O.

## Beispiel 2

Herstellung von cis-Dithiocyanato-N-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylsäure)-ruthenium(II)-Dihydrat [RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, eine Verbindung der Formel 2a



22.05.01

283 mg (0,428 mmol)  $\text{RuL}_2\text{Cl}_2$  werden in 30 ml DMF bei herabgesetzter Lichteinstrahlung gelöst. 350 mg (4,25 mmol) Natriumthiocyanat werden getrennt in 2 ml Wasser gelöst und dann zu der oben angegebenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Rückfluß 6 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt, während mit einem Magnetrührer gerührt wird. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und dann das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Der gebildete Feststoff wird in Wasser gelöst und mit einer gesinterten Glasfritte abfiltriert. Der pH des Filtrats wird durch Zusatz von verdünnter  $\text{HClO}_4$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  auf 2,5 herabgesetzt und das Filtrat wird über Nacht in einen Kühlschrank gegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird der mikrokristalline Feststoff durch Saugfiltration isoliert, gut mit  $\text{HClO}_4$  auf pH3 angesäuertem Wasser und einem Aceton-Äther-Gemisch (1:10) gewaschen, gefolgt von wasserfreiem Diethyläther, und an der Luft eine Stunde getrocknet. Die Ausbeute beträgt 80%. Die Elementaranalyse von  $\text{C}_{26}\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_8\text{Ru} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergibt (berechnete Werte in Klammern): C41,65(42,1); H2,86(2,272); N11,26(11,34).

Eine weitere Strukturbestimmung von 2a kann mit IR-Spektroskopie unter Verwendung eines DA 3.26 (BOMEM inc.; Quebec, Canada) FTIR- oder Perkin-Elmer 6811 Instruments durchgeführt werden. Die hohe Auflösung des Spektrums zeigt einen Doppel-Peak bei 2.126 und 2.093  $\text{cm}^{-1}$ , was für die Cis-Konfiguration von zwei Thiocyanat-Liganden charakteristisch ist. Weiterhin wurde die N-Koordination der Thiocyanat-Gruppe durch die Gegenwart der  $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Resonanz bei 770  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt.

### Beispiel 3.

- a) Synthese von  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  mit DMSO = Dimethylsulfoxid.  
1 g Rutheniumtrichlorid-Trihydrat wird in 5 ml Dimethylsulfoxid eine Stunde unter Rückfluß behandelt. Nach

22.05.01

dieser Zeitspanne ergibt der Zusatz von Aceton einen gelben Niederschlag. Der gelbe Komplex, der durch Filtrieren abgetrennt wird, wird mit Aceton und Diethyläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 80%.

- b) Synthese von  $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{DMSO})_2$ , worin L 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin ist.

1 Äquivalent  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ , das wie oben angegeben hergestellt worden ist, und ein Äquivalent 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin werden in Chloroform eine Stunde unter Rückfluß behandelt. Die Lösung wird gekühlt und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der gebildete Feststoff wird in Aceton gelöst und filtriert. Der Zusatz von Diethyläther zu dem Filtrat ergibt einen gelben Niederschlag. Dieser wird mit einer Glasfritte gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet (ergibt eine Ausbeute von etwa 80 %).

- c) Synthese von  $\text{RuLLCl}_2$ , worin L 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Carboxy-2,2'-bipyridin ist (nachstehend der Komplex des Beispiels 3c).

1 Äquivalent  $\text{RuCl}_2\text{L}(\text{DMSO})_2$ , das wie vorstehend angegeben hergestellt worden ist, und ein Äquivalent 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin werden in Dimethylformid gegeben und das Gemisch wird in der Dunkelheit 3 - 4 Stunden unter Rückfluß behandelt. Nach dieser Zeitspanne wird das Reaktionsgemisch mit einer gesinterten Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird verdampft und der gebildete Feststoff mit einem 1:1 Gemisch Aceton/Äther und dann mit Diethyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

22.05.01

#### Beispiel 4

Synthese von  $\text{RuLL}_1(\text{SCN})_2$ , worin L 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Carboxy-2,2'-bipyridin ist (nachstehend der Komplex des Beispiels 4):

Dieser wurde nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 2 beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

#### Beispiel 5

a) Synthese von  $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{DMSO})_2$ , worin L 2,2'-Bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 3b beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

b) Synthese von  $\text{RuLL}_1\text{Cl}_2$ , worin L 2,2'-Bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Carboxy-2,2'-bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das in 3c beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten durchgeführt.

#### Beispiel 6

Synthese von  $\text{RuLL}_1(\text{SCN})_2$ , worin L 2,2'-Bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Carboxy-2,2'-bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 2 beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

#### Beispiel 7

a) Synthese von  $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{DMSO})_2$ , worin L 4,4'-Di- $\text{C}_{13}$ alkyl-2,2'-bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu

22.05.01

dem, das im Beispiel 3b beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

- b) Synthese von  $\text{RuLL}_1\text{Cl}_2$ , worin L 4,4'-Di- $\text{C}_{13}$ alkyl-2,2'-bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 3c beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

#### Beispiel 8

Synthese von  $\text{RuLL}_1(\text{NCS})_2$ , worin L 4,4'-Di- $\text{C}_{13}$ alkyl-2,2'-bipyridin und  $\text{L}_1$  4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 2 beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt.

#### Beispiel 9

Cis-Dicyanobis(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylsäure)-ruthenium(II)trihydrat wird synthetisiert, indem 235 mg (3,6 mmol) KCN in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in einen Dreihalskolben, der 30 ml DMF enthält, gegeben werden. Anschließend werden 500 mg (0,76 mmol)  $\text{RuL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  des Beispiels 1 zu der oben angegebenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß und unter Stickstoff 5 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit ändert sich die ursprünglich violette Farbe der Lösung in orange. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und dann durch eine Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockenheit mit einem Rotationsverdampfer eingedampft und der gebildete Feststoff in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 10 gelöst. Nach dem Zusatz von verdünnter  $\text{HClO}_4$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zu der oben angegebenen Lösung fällt der größte Teil des Komplexes als neutrales Salz bei pH 2-3 aus. Der orange Feststoff wird durch Saugfiltrieren abgetrennt, gut mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Äthylalkohol gewaschen, gefolgt von wasserfreiem Diethyläther, und an der Luft eine Stunde getrocknet. Die Ausbeute beträgt 70 %.



22.05.01

#### Beispiel 10

Synthese von  $[\text{Ru L (PPh}_3)_2(\text{Cl})_2]$ , worin L ausgewählt wird aus den Liganden 4,4-Dicarboxy-2,2-bipyridin (der Ligand der Formel b).

Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das in dem Beispiel 3b beschrieben ist, aus den geeigneten Reaktanten hergestellt, wobei niedrig und hoch siedende organische Lösungsmittel verwendet werden. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Aceton.

Ph = Phenyl

#### Beispiel 11

Synthese von  $[\text{RuLL}_1(\text{Cl})_2]$ , worin L ausgewählt wird aus dem Liganden der Formel b und  $\text{L}_1$  4,4'-COOH-2,2-Bipyridin ist.

Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das in dem Beispiel 3b beschrieben ist, aus den geeigneten Reaktanten hergestellt, wobei niedrig und hoch siedende organische Lösungsmittel verwendet werden. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist N,N-Dimethylformamid.

#### Beispiel 12

Synthese von  $[\text{RuLL}_1(\text{NCS})_2]$ , worin L wird aus dem Liganden der Formel b) ausgewählt wird und  $\text{L}_1$  4,4'-COOH-2,2-Bipyridin ist. Dieses wird aus den geeigneten Reaktanten nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 2 beschrieben ist, hergestellt.

22.05.01

### Beispiel 13

- a) Synthese von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2]_n$ , worin  $n$  2 oder 3 ist.

Rutheniumtrichlorid (1 Gramm) wird in 90 %iger Ameisensäure unter Rückfluß behandelt, bis die Lösung innerhalb von 3 - 4 Stunden von grün nach gelb umschlägt. Die Lösung wird dann filtriert und im Dampfbad eingedampft, um ein leuchtend gelbes Produkt zu erhalten, wobei die Ausbeute 90 % beträgt.

- b) Synthese von  $[\text{Ru L} (\text{CO})_2(\text{Cl})_2]$ , worin L ausgewählt wird aus dem Liganden der Formel b).

Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das im Beispiel 3b beschrieben ist unter Verwendung niedrig und hoch siedender Lösungsmittel hergestellt. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist EtOH oder MeOH. Wenn geeignete Reaktanten, d. h. die Verbindung des Beispiels 13a und der Ligand 3b unter Rückfluß in MeOH 15 bis 30 Minuten erhitzt werden, fällt der gelbe Feststoff aus und er wird als feine gelbe Kristalle isoliert, wobei die Ausbeute 90 % beträgt.

- c) Synthese von  $[\text{RuLL}_1(\text{Cl})_2]$ , worin L und  $\text{L}_1$  4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin sind. Dieses wird analog zu dem Verfahren, das in Beispiel 3c beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten hergestellt, d. h. der Verbindung des Beispiels 13b und 4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin, wobei niedrig und hoch siedende organische Lösungsmittel verwendet werden. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist N,N-Dimethylformamid.

### Beispiel 14

Synthese  $[\text{RuLL}_1(\text{NCS})_2]$ , worin L und  $\text{L}_1$  4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin sind. Dieses wird hergestellt nach einem Verfahren analog zu

22.05.18.01

dem, das im Beispiel 2 beschrieben ist, aus geeigneten Reaktanten, d. h. der Verbindung des Beispiels 13c und NaNCS.

#### Beispiel 15

Synthese von  $[RuLL_1Cl_2]$ , worin L 4,4-COOH-2,2-Bipyridin ist und  $L_1$  aus der Gruppe der Formel (c) ausgewählt wird, worin R Wasserstoff ist.

#### Beispiel 16

Synthese von  $[RuLL_1Cl_2]$ , worin L 4,4-COOH-2,2-Bipyridin ist und  $L_1$  aus der Gruppe der Formel (d) ausgewählt wird, worin R Wasserstoff ist.

#### Beispiel 17

Synthese von  $[RuLL_1Cl_2]$ , worin L 4,4-COOH-2,2-Bipyridin ist und  $L_1$  aus der Gruppe der Formel (e) ausgewählt wird, worin R Wasserstoff ist.

Diese Verbindungen, d. h. die Beispiele 15, 16 und 17, können aus den geeigneten Reaktanten nach einem Verfahren hergestellt werden analog zu dem, das im Beispiel 3c beschrieben ist.

#### Beispiel 18

##### a) Synthese von $[RuL_1Cl_3]$

1 Äquivalent Ruthenium trichlorid und 1 Äquivalent  $L_1$ , [worin  $L_1$  ausgewählt wird aus dem Liganden der Formel (f) oder (g), worin R Wasserstoff ist], werden in EtOH 30 bis 60 Minuten unter Rückfluß behandelt. Nach diesem Zeitraum wird der gebildete Feststoff auf einem G4 Filtertiegel gesammelt und mit EtOH gewaschen.

22.05.01

b) Synthese von  $[RuLL_1Cl]$ , worin L 4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin ist und  $L_1$  ausgewählt wird aus der Gruppe der Formel (f), worin R Wasserstoff ist. Dieses wird hergestellt durch Rückfluß von einem Äquivalent  $[RuL_1Cl_3]$  und 1 Äquivalent L in DMF 3 bis 5 Stunden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das DMF-Lösungsmittel abgedampft und der gebildete Feststoff in Wasser gelöst. Der pH dieser Lösung wird mit verdünnter  $HClO_4$  auf 2,5 eingestellt, wodurch ein dichter Niederschlag gebildet wird. Der Niederschlag wird auf einem Filtertiegel gesammelt und mit  $HClO_4$  auf pH 3 angesäuertem Wasser und einem Aceton/Äther-Gemisch gewaschen, gefolgt von wasserfreien Diethylether. Das Produkt wird 2 Stunden an der Luft getrocknet.

#### Beispiel 19

Synthese von  $[RuLL_1Cl]$ , worin L 4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin ist und  $L_1$  ausgewählt wird aus der Gruppe der Formel (g), worin R Wasserstoff ist. Dieses wird nach einem Verfahren analog zu dem, das in Beispiel 18 beschrieben ist, aus den geeigneten Reaktanten hergestellt, d. h. der Verbindung der Formel 18a und 4,4'-COOH-2,2'-Bipyridin.

#### Anwendungsbeispiel A

Eine Photovoltaikvorrichtung, die in Figur 1 gezeigt ist und auf der Lichtsensibilisierung eines mit Aluminium dotierten Titandioxidfilms, der von einem leitenden Glas getragen wird, basiert, wird wie folgt hergestellt:

Eine Vorratslösung eines organischen Titandioxid-Precursors wird hergestellt, indem 21 mmol frisch destilliertes  $TiCl_4$  in 10 ml absolutem Alkohol aufgelöst werden.  $TiCl_4$  in Ethanollösung bildet spontan Titanalkoxid, das durch Hydrolyse  $TiO_2$  ergibt. Die Vorratslösung wird dann weiter mit absolutem

22.05.20.01

Alkohol verdünnt, um zwei Lösungen (Lösung A und Lösung B) zu ergeben, welche einen Titangehalt von 25 mg/ml (Lösung A) und 50 mg/ml (Lösung B) aufweisen. Eine dritte Lösung (C) wird aus der Lösung B durch Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  hergestellt, um einen Aluminiumgehalt von 1,25 mg/ml zu ergeben. Eine leitende Glasplatte, die von Asahi Inc. Japan erhältlich ist, mit einer Oberfläche von  $10 \text{ cm}^2$ , einer Durchlässigkeit für sichtbares Licht von wenigstens 85 % und einem Oberflächenwiderstand von weniger als 10 Ohm pro Quadratzentimeter wird als Träger für eine abgeschiedene  $\text{TiO}_2$ -Schicht benutzt. Vor dem Einsatz wird das Glas mit Alkohol gereinigt. Ein Tropfen der Lösung A wird über der Oberfläche des leitenden Glases verteilt, um eine dünne Schicht zu bilden. Danach wird die Schicht bei  $28^\circ\text{C}$  30 Minuten in einer Spezialkammer hydrolisiert, in der die Feuchtigkeit auf 48 % des Gleichgewichtsättigungsdrucks des Wassers eingestellt wird. Danach wird die Elektrode in Luft in einem Rohrofen, der auf  $450^\circ\text{C}$  gehalten wird, erhitzt, wobei sie am Eingang des Ofens 5 Minuten vorerwärmt wird, gefolgt von einer Erwärmung von 15 Minuten im Inneren. Drei weitere Schichten werden auf die gleiche Weise hergestellt. Danach werden 5 dickere Schichten unter Verwendung der Lösung B abgeschieden. Es wird das gleiche Verfahren wie mit den ersten Schichten angewendet. Schließlich wird die Lösung C verwendet, um die letzten beiden Schichten abzuschneiden, die das Aluminiumdotiermittel enthalten. Die Erwärmung der letzten Schicht in dem Rohrofen erstreckt sich zwischen 15 und 30 Minuten. Die Gesamtdicke des Titandioxidfilmes beträgt zwischen 10 und 20 Mikrometer.

Vor der Abscheidung des Farbstoffes wird der Film einer Sinterbehandlung in einem hochreinem Argon von 99,997 % unterworfen. Ein horizontaler Rohrofen, der aus Quarzröhren mit geeigneten Verbindungsstellen besteht, wird angewendet. Nach dem Einführen der Glasscheibe mit dem  $\text{TiO}_2$ -Film wird das Rohr zweimal evakuiert und mit Argon gespült. Die Glasplatte

22.05.01

wird dann unter einem Argonstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 l/h und einem Temperaturgradienten von 500°C/h auf 550°C erwärmt, bei welcher Temperatur sie 35 Minuten gehalten wird. Durch diese Behandlung werden Anatas-Filme mit einem Oberflächenrauigkeitsfaktor von 80 - 200 gebildet.

Nach dem Abkühlen unter einem kontinuierlichen Argonstrom wird die Glasplatte unmittelbar in eine alkoholischen Lösung (oder einem Alkohol/Dimethylsulfoxid-Gemisch) eines Chromophoren gegeben. Der verwendete Chromophor ist der Komplex des Beispiels 2. Seine Konzentration in absolutem Ethanol beträgt  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Ein Aussetzen des Filmes an der Luft vor der Farbstoffadsorption wird vermieden, um eine Hydroxilierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zu verhindern, da die Gegenwart von Hydroxyl-Gruppen an der Elektrodenoberfläche die Farbstoffaufnahme beeinträchtigt. Die Adsorption des Chromophors aus der ethanolischen Lösung wird 30 Minuten lang durchgeführt, wonach die Glasplatte herausgenommen und kurz mit absolutem Ethanol gewaschen wird. Die  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf der Platte nimmt aufgrund der Chromophorbeschichtung eine tief rote Farbe an.

Das Fotostromwirkungsspektrum, das mit einem solchen Film mit einer herkömmlichen elektrochemischen Zelle mit drei Elektroden erhalten wird, welche eine ethanolische Lösung von 0,5 M LiJ und  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  Jod enthält, ist in der beigefügten Figur zusammen mit der AM 1-Spektralverteilung der Sonnenlichtemission dargestellt. Der inzidente monochromatische Foto- und Stromumwandlungswirkungsgrad (IPCE) ist als Funktion der Anregungswellenlänge aufgetragen. Diese wird erhalten aufgrund der Gleichung:

$$(1) \quad \text{IPCE}(\%) = \frac{[(1.24 \times 10^3 \times \text{Photostromdichte } (\mu\text{A}/\text{cm}^2))]}{[\text{Wellenlänge (nm)} \times \text{Photonen-Flux (W}/\text{m}^2)]}$$

Aus der Überlappung des Fotostromwirkungsspektrums mit der Sonnenemission wird der Gesamtwirkungsgrad der Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität  $\eta$  nach der Formel ausgerechnet

$$(2) \eta = 12 \times \text{OCV} \times \text{FF} (\%)$$

wobei OCV die Leerlaufspannung und FF der Füllfaktor der Photovoltaikzelle ist.

Zur experimentellen Überprüfung der Gleichung 2 wird die in der beigefügten Zeichnung dargestellte Photovoltaikzelle hergestellt, indem ein mit dem Farbstoff (4) des Beispiels 1 versehener  $\text{TiO}_2$ -Film (5) der von einem leitenden Glas (Arbeitselektrode) getragen wird, verwendet wird, welcher eine transparente leitfähige Zinndioxidschicht (6) und ein Glassubstrat (7) als Fotoanode umfaßt. Die Zelle weist eine sandwichähnliche Struktur auf, wobei die Arbeitselektrode (4-7) von der Gegenelektrode (1,2) durch einen dünnen Elektrolytfilm (3) mit einer Dicke von ca. 20 Mikrometer getrennt ist. Der Elektrolyt wird in einer ethanolischen Lösung von 0,5 M LiJ und  $3 \times 10^{-3}$  M Jod angewendet. Der Elektrolyt (3) ist in einem kleinen zylindrischen Behälter (nicht dargestellt) enthalten, welcher an der Seite der Zelle angebracht ist, von wo Kapillarkräfte ihn zu dem Zwischenelektrodenraum ziehen. Die Gegenelektrode umfaßt die leitfähige Zinndioxidschicht (2), die auf einem Glassubstrat (1) abgeschieden ist, welches auch aus leitendem Asahi-Glas hergestellt und direkt oben auf der Arbeitselektrode angeordnet ist. Eine monomolekulare transparente Platinschicht wird auf dem leitenden Glas der Gegenelektrode (1,2) durch Elektroplattieren aus einer wässrigen Hexachlorplatinat-Lösung abgeschieden. Die Aufgabe des Platins ist es, die elektrochemische Reduktion von Jod an der Gegenelektrode zu verstärken. Die transparente Natur der Gegenelektrode ist ein

22.05.23.01

Vorteil bei Photovoltaik-Anwendungen, da sie die Aufnahme von Licht sowohl von vorne wie von rückwärts ermöglicht. Die Versuche wurden mit einer Xenon-Hochdrucklampe durchgeführt, die mit geeigneten Filtern versehen war, um eine AM1-Sonnenstrahlung zu simulieren. Die Intensität des Lichtes wird zwischen 50 und 600 Watt pro Quadratmeter variiert, und die Leerlaufspannung beträgt 660 bzw. 800 mV bei diesen beiden Spannungen. Der Füllfaktor, der als maximale elektrische Leistungsabgabe der Zelle, geteilt durch das Produkt der Leerlaufspannung und der Kurzschlußspannung definiert ist, liegt zwischen 0,7 und 0,75 Volt. Eine Einkristall-Siliziumzelle ergab eine Leerlaufspannung von 550 mV bei 600 W/m<sup>2</sup> inzidenter Lichtintensität, welche auf unter 300 mV bei 50 W/m<sup>2</sup> abfällt. Dies zeigt klar, dass die erfindungsgemäße Zelle eine höhere Leerlaufspannung als eine Siliziumsolarzelle besitzt und dass die Leerlaufspannung weniger von der Lichtintensität als bei einer Siliziumzelle abhängt. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil für die Verwendung einer solchen Zelle bei indirektem Sonnenlicht oder bewölkten Wetterbedingungen dar. Der Füllfaktor der Siliziumzelle ist vergleichbar mit dem des Beispiels. Der gesamte Wirkungsgrad der Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität der Zelle dieses Beispiels liegt zwischen 5 und 6 % in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Gleichung 2.

#### Anwendungsbeispiel B

Ein transparenter TiO<sub>2</sub>-Film aus kolloidalen Titandioxidteilchen, die auf einem leitenden Glasträger abgeschieden worden und gesintert sind, um einen zusammenhängenden hochporösen halbleitenden Film zu erhalten, der transparent ist, kann anstelle des TiO<sub>2</sub>-Schichtfilmes des Anwendungsbeispiels A verwendet werden.



22.05.01  
24

Die kolloidalen Titanoxidteilchen von etwa 10 nm werden durch Hydrolyse von Titanisopropoxid wie folgt hergestellt:

125 ml Titanisopropoxid werden zu einer Lösung von 0,1 M Salpetersäure in 750 ml Wasser unter Rühren gegeben. Es wird ein Niederschlag aus amorphem Titandioxid unter diesen Bedingungen gebildet. Dieser wird etwa 8 Stunden auf 80° unter kräftigem Rühren erwärmt, wodurch eine Peptisierung des Präzipitats und die Bildung einer klaren Lösung von kolloidalem Anastas erfolgt. Die Anastas-Struktur der Titandioxidteilchen wird durch Raman-Spektroskopie bestimmt. Das Sol wird durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur konzentriert, bis eine viskose Flüssigkeit erhalten wird, die die kolloidalen Teilchen enthält. Während dieser Stufe wird TRITON X-100 (40 Gew.% des  $\text{TiO}_2$ ); ein nicht ionisches oberflächenaktives Mittel, zugegeben, um ein Reißen des Filmes, wenn er auf das Substrat aufgebracht wird, herabzusetzen.

Die Titandioxidfilme werden durch Schleuderbeschichtung mit dem konzentrierten Sol auf einem leitenden Glassubstrat gebildet. Im allgemeinen reicht es aus, 6 bis 10 Schichten aufzutragen, um halbleitende Membrane mit einer ausreichenden Oberfläche zu erhalten, welche eine hervorragende Wirksamkeit zur Aufnahme von sichtbarem Licht nach dem Abscheiden einer Monoschicht des lichtempfindlichen Mittels aufweisen.

Die Elektronenmikroskopie mit niedriger Auflösung bestätigt die Gegenwart der Dreischichtstruktur, wobei die unterste Schicht der Glasträger ist, gefolgt von 0,5 Mikrometer dickem mit Fluor dotiertem  $\text{SnO}_2$  und einer 2,7 Mikrometer dicken Titandioxidschicht. Durch hochauflösende Elektronenmikroskopie wird sichtbar, dass der  $\text{TiO}_2$ -Film aus einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbundener Teilchen mit einer mittleren

20.05.01

Teilchengröße von etwa 16 nm besteht. Offenbar findet ein signifikantes Teilchenwachstum während des Sinters statt.

Die transparenten  $\text{TiO}_2$ -Filme werden in Verbindung mit einem lichtempfindlichen Mittel und dem Farbstoff des Beispiels 2 mit einer regenerativen Zelle zur Stromerzeugung aus sichtbarem Licht getestet. Die Ergebnisse können dargestellt werden, indem der Fotostrom unter simuliertem Sonnenlicht (Intensität ca.  $30 \text{ W/m}^2$ ) als Funktion der Zellspannung aufgetragen wird.

#### Anwendungsbeispiel C

Eine leitende Glasplatte (ASAHI) mit einem Flächenwiderstand von  $10 \text{ Ohm/Quadrat cm}$  und einer Größe von  $2 \times 9,6 \text{ cm}^2$  wird mit einem kolloidalen Titandioxidfilm entsprechend dem Verfahren des Beispiels B beschichtet. Es werden insgesamt 7 kolloidale  $\text{TiO}_2$ -Schichten nacheinander durch Schleuderbeschichtung aufgetragen, und der Film wird jedesmal einer Kalzinierung von 30 Minuten bei  $500^\circ\text{C}$  unterworfen. 30 % (G/G) TRITON X 405 werden als oberflächenaktives Mittel zugegeben, um ein Reißen des Films zu verhindern.

Die endgültige Dicke des Titandioxidfilms beträgt 5 Mikrometer, bestimmt durch das optische Interferenzmuster. Es ist wichtig, anzumerken, dass die leitende Glasplatte nach der Abscheidung des  $\text{TiO}_2$  klar und transparent für sichtbares und nahes Infrarotlicht bleibt. Das Durchlässigkeitsspektrum, das mit einem herkömmlichen Spektrofotometer aufgezeichnet wird, zeigt, dass ein Anteil von mehr als 60 % des sichtbaren Lichts in dem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 900 nm durch den Film durchgelassen wird. Ein UV-sichtbares Absorptionsspektrum der Elektrode kann erhalten werden. Es zeigt ein flaches Merkmal im Sichtbaren aufgrund der Lichtabsorption und eine Streuung durch das leitende Glas und den 5 nm dicken  $\text{TiO}_2$ -Film.

Der stark ansteigende Teil der Absorption unter 400 nm entsteht aufgrund der Bandlückenabsorption des  $\text{TiO}_2$ .

Unmittelbar vor dem Beschichten mit Farbstoff wird der Film eine Stunde bei  $500^\circ\text{C}$  gebrannt. Die Beschichtung des  $\text{TiO}_2$  mit Farbstoff wird durchgeführt, indem die Glasplatte 16 Stunden in eine ethanolische Lösung (oder ein Alkohol/Dimethylsulfoxid-Gemisch) eingetaucht wird, die den Komplex des Beispiels 2 enthält. Nach der Beschichtung zeigen die Glasplatten eine intensive dunkelrote Färbung. Das optische Absorptionsspektrum, das mit einem herkömmlichen UV-sichtbaren Spektrofotometer gemessen wird, zeigt, dass die Absorption in der Gegend von 500 nm den Wert 2 überschreitet, was bedeutet, dass in diesem Wellenlängenbereich mehr als 99 % der Photonen durch den Farbstoff, der auf dem Titandioxidfilm abgeschieden ist, absorbiert werden. Es ist wichtig, anzumerken, dass aufgrund der hohen Konzentration des Farbstoffes der poröse Film in der Lage ist, Photonen über einen sehr breiten Spektralbereich, der sich von 450 bis 850 nm erstreckt, einzufangen.

Nach dem Farbstoffauftrag wird die Glasplatte in zwei Teile mit jeweils einer Größe von etwa  $9\text{ cm}^2$  geschnitten. Diese Platten dienen als Arbeitselektroden (Fotoanoden) in dem Modul, dessen Aufbau nachstehend näher beschrieben ist.

Die transparenten Gegenelektroden werden aus dem gleichen Typ des leitenden ASAHI-Glases wie die Arbeitselektroden hergestellt. Die Gegenelektrode wird nicht mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet. Statt dessen wird das Äquivalent von 10 Pt-Monoschichten elektrochemisch auf dem leitenden Glas abgeschieden. Die transparente Natur der Gegenelektrode wird durch die Abscheidung des Pt nicht beeinträchtigt, ihre Durchlässigkeit im sichtbaren und nahen Infrarotbereich bleibt über 60 %. Das Pt wirkt als Elektrokatalysator, der die

22.05.01

Geschwindigkeit der Reduktion des Elektronenübertragungsmediators, d. h. Trijodid, an der Gegenelektrode verstärkt. Zwei ca. 1 mm tiefe und 1,5 mm breite und 20 mm lange Vertiefungen werden in die Oberfläche der Gegenelektrode nahe der Kanten der Glasplatten graviert. Diese dienen als Reservoir für den Elektrolyt.

Die Gegenelektrode wird direkt oben auf der Arbeitselektrode angeordnet, um eine sandwichähnliche Konfiguration zu erhalten. Nach dem Auffüllen der Reservoirs mit Elektrolyt wird die Zelle mit Epoxyharz abgedichtet. Die Benetzung des Raumes zwischen den beiden Elektroden durch den Elektrolyt erfolgt spontan durch Kapillarwirkung. Der Elektrolyt ist eine Lösung von 0,5 M Tetrapropylammoniumjodid und 0,02 M Jod in Ethanol.

Auf diese Weise werden zwei Zellen hergestellt, die jeweils eine Oberfläche von etwa 9 cm<sup>2</sup> aufweisen. Sie werden anschließend in Serie verbunden, indem die Fotoanode einer Zelle mit der Kathode der zweiten Zelle elektrisch kontaktiert wird. Auf diese Weise wird ein Modul aufgebaut, das eine Gesamtoberfläche von 18 cm<sup>2</sup> besitzt.

#### Anwendungsbeispiel D

Nanostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Filme werden hergestellt, indem eine Viskosedispersion von kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Teilchen auf einem leitenden Glasträger (Asahi TCO Glas, fluordotierte SnO<sub>2</sub>-Oberschicht, Durchlässigkeit ca. 85 % des Sichtbaren, Plattenwiderstand 8 Ohm/Quadrat cm) verteilt werden, worauf an der Luft 30 Minuten auf 30 bis 450°C (vorzugsweise 450°C) erwärmt wird. Beide Methoden der Herstellung kolloidaler TiO<sub>2</sub>-Dispersionen werden angewandt.

22.09.01

- a) Das Verfahren des Anwendungsbeispiels C wird wiederholt, außer dass die Behandlung im Autoklaven bei 230 bis 240°C anstelle von 500°C erfolgt. Nach dem Verteilen des Kolloids auf dem leitenden Glasträger und dem Kalzinieren, werden einige TiO<sub>2</sub>-Monoschichten auf dem kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Film aus einer wässrigen Ti(III)-Lösung abgeschieden, worauf erneut bei 450°C getempert wurde. Es hat sich herausgestellt, dass diese Behandlung den Kurzschlußfotostrom sowie den Leerlaufphotostrom der Solarzelle wesentlich verbessert. Niedrig auflösende Elektronenmikroskopie bestätigt die Gegenwart einer Dreischichtstruktur, wobei die unterste, die den Glasträger darstellt, von dem 0,7 µm dicken fluordotierten SnO<sub>2</sub> und dem 10 µm dicken kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Film gefolgt wird. Hoch auflösende Elektronenmikroskopie ergibt, dass der TiO<sub>2</sub>-Film aus einem dreidimensionalen Netzwerk von miteinander verbundenen Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 15 µm besteht.
- b) Das zweite Verfahren zur Herstellung nanostrukturierter Filme (Methode B) verwendet kommerzielles TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa AG, Deutschland, ein Gemisch aus 30 % Rutil und 70 % Anatase). Dieses wird durch Flammenhydrolyse von TiCl<sub>4</sub> hergestellt und besteht aus schwach aggregierten Teilchen. Die BET Oberfläche beträgt 55 m<sup>2</sup>/g, was einer mittleren Teilchengröße von etwa 25 nm entspricht. Um die Aggregate in separate Teilchen zu zerbrechen, wird das Pulver (12 Gramm) in einem Porzellanmörser mit einer kleinen Menge Wasser (4 ml), welches Acetylaceton (0,4 ml) enthält, um eine Reaggregation der Teilchen zu verhindern, gemahlen. Andere Stabilisatoren, wie Säuren, Basen oder TiO<sub>2</sub>-chelatierende Mittel haben sich ebenfalls als geeignet erwiesen. Nachdem das Pulver mit hohen Scherkräften in der viskosen Paste dispergiert worden ist, wird es durch langsame Zugabe von Wasser (16 ml) unter fortgesetzten Mahlen verdünnt. Schließlich wird ein Detergenz (0,2 ml

22.05.01

Triton ®X-100) zugegeben, um die Ausbreitung des Kolloids auf dem Substrat zu erleichtern. Das leitende TCO-Glas wird an zwei parallelen Kanten mit einem Klebeband (40 µm dick) bedeckt, um die Dicke des TiO<sub>2</sub>-Films zu kontrollieren und eine nicht beschichtete Fläche für einen elektrischen Kontakt zu erhalten. Das Kolloid (5 µl/cm<sup>2</sup>) wird auf eine der freien Kanten des leitenden Glases aufgebracht und mit einem Glasstab, der über die mit Klebeband bedeckten Kanten gleitet, verteilt. Nach dem Trocknen an der Luft wird die Elektrode 30 Minuten bei 30 bis 550°C (vorzugsweise 450 bis 550°C) an der Luft gebrannt. Die gebildete Filmdicke beträgt 12 µm, kann jedoch variiert werden, indem die Kolloidkonzentration oder die Dicke des Klebebands geändert wird.

Die Leistungsfähigkeit des Films als lichtempfindliche Fotoanode wird durch weitere TiO<sub>2</sub>-Abscheidung aus wässriger TiCl<sub>4</sub>-Lösung verbessert. Eine 2 M TiCl<sub>4</sub>-Vorratslösung wird bei 0°C hergestellt, um eine TiO<sub>2</sub>-Ausfällung aufgrund der hohen exothermen Hydrolysereaktion zu verhindern. Diese Vorratslösung wird frisch mit Wasser auf 0,2M TiCl<sub>4</sub> verdünnt und auf die Elektrode (50 µl/cm<sup>2</sup>) aufgebracht. Nach dem Stehen über Nacht bei Raumtemperatur in einer geschlossenen Kammer wird die Elektrode mit destilliertem Wasser gewaschen. Unmittelbar vor dem Eintauchen in die Farbstofflösung wird sie nochmals 30 Minuten bei 30 bis 550°C (vorzugsweise 450 bis 550°C) an der Luft gebrannt. Ähnlich der Elektroabscheidung von wässriger Ti(III)-Lösung führt dieses Verfahren zur Abscheidung von nanogroßen TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf dem TiO<sub>2</sub>-Film, wodurch die aktive Oberfläche weiter vergrößert wird. Diese Behandlung sowie die vorstehend beschriebene anodische Abscheidung von TiO<sub>2</sub> aus der Ti(III)-Lösung scheint zu Ablagerungen zu führen, die einen sehr geringen Verunreinigungsgrad aufweisen. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass die Behandlung wirkungslos wird, wenn die

22.05.01

TiCl<sub>4</sub>-Lösung vor dem Brennen verdampft wird, anstelle abgewaschen zu werden. Verunreinigungen in dem TiCl<sub>4</sub>, wie Fe<sup>3+</sup>, werden nicht durch Hydrolyse aus der sauren TiCl<sub>4</sub>-Lösung aufgrund der höheren Löslichkeit von Eisenoxid verglichen mit TiO<sub>2</sub> abgeschieden. Im Gegenteil, die Verdampfung der TiCl<sub>4</sub>-Lösung führt zu einer Ablagerung von Verunreinigungen. Das P25-Pulver enthält bis zu 100 ppm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das dafür bekannt ist, die Elektroinjektion von angeregtem Farbstoff zu beeinträchtigen. Die TiCl<sub>4</sub>-Behandlung deckt diesen ziemlich unreinen Kern mit einer dünnen Schicht hochreinem TiO<sub>2</sub> ab, wodurch die Injektionswirksamkeit und der blockierende Charakter der Halbleiter-Elektrolyt-Verbindung verbessert wird.

Die Beschichtung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit Farbstoff wird durchgeführt, indem der Film etwa 3 h in einer 3x10<sup>-4</sup> M Lösung eines Rutheniumkomplexes des Beispiels 1 in trockenem Ethanol (oder einem Alkohol/Dimethylsulfoxid-Gemisch) getränkt wird. Die Farbstoffbeschichtung erfolgt unmittelbar nach dem Tempern bei hoher Temperatur, um eine Rehydroxilierung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche oder eine Kapillarkondensation von Wasserdampf aus der Umgebungsluft in den Nanoporen des Filmes zu verhindern. Die Gegenwart von Wasser in den Poren setzt den Injektionswirkungsgrad des Farbstoffs herab. Die Elektrode wird in die Farbstofflösung getaucht, wenn diese noch warm ist, d. h. ihre Temperatur beträgt etwa 80°C. Nach Vervollständigung der Farbstoffadsorption wird die Elektrode aus der Lösung unter einem Strom von trockener Luft oder Argon entnommen. Sie wird in trockenem Ethanol gelagert oder unmittelbar mit einem LiJ/LiJ<sub>3</sub>-Acetonitril-Redoxelektrolyt zum Testen angefeuchtet. Die Menge des absorbierten Farbstoffs wird bestimmt, indem der Farbstoff von der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche in einer Lösung von 10<sup>-4</sup> NaOH in Ethanol (oder einem Alkohol/Dimethylsulfoxid-Gemisch) desorbiert wird, worauf sein Adsorptionsspektrum gemessen wird.

Ein elektrochemisches BAS-100 Analysiergerät (Bioanalytical Systems, USA) wird benutzt, um eine zyklische Voltametrie in elektrochemischen Zellen mit einem Volumen von 5 bis 20 ml durchzuführen. Eine Zelle mit drei Elektroden wird aus einer Arbeitselektrode aus einer Glaskohlenstoff- oder Pt-Scheibe (3 mm Durchmesser, eingebettet in Teflon) und einer Platindrahtgegenelektrode hergestellt. Die Referenzelektrode besteht aus Kalomel in Kontakt mit 0,1 LiCl in Methanol. Sie ist von der Arbeitselektrodenaufnahme durch eine Brücke getrennt, die den gleichen Elektrolyt wie die Testlösung enthält, d. h. 0,1 M n-Tetrabutylammonium-perchlorat in Acetonitril oder Ethanol. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf die wässrige SCE-Elektrode.

Für foto-elektrochemische Experimente wurde eine ähnliche Zelle verwendet, die mit einem flachen Pyrexfenster ausgerüstet ist. Alternativ ist der mit Farbstoff lichtempfindlich gemachte  $\text{TiO}_2$ -Film in eine dünne Schicht einer Solarzelle vom Sandwichtyp eingebaut. Eine lichtreflektierende Gegenelektrode wird verwendet, die aus einem leitenden Glasträger besteht, auf dem ein 2  $\mu\text{m}$  dicker Pt-Spiegel durch Sputtern abgeschieden worden ist. Die Gegenelektrode wird direkt auf die Oberseite des mit Farbstoff beschichteten transparenten  $\text{TiO}_2$ -Films angeordnet, der von der leitenden Glasplatte getragen wird. Beide Elektroden werden dicht miteinander verspannt. Eine dünne Elektrolytschicht wird in den Elektrodenzwischenraum durch Kapillarkräfte angesaugt. Der mit Farbstoff beschichtete  $\text{TiO}_2$ -Film wird durch den leitenden Glasträger hindurch belichtet. Der angegebene fotoelektrische Wirkungsgrad stellt die Gesamtausbeute dar, die unkorrigiert ist hinsichtlich Verlusten aufgrund der Lichtabsorption und Reflektion durch den leitenden Glasträger. Eine Oriel 450 X3-Lampe diente als Lichtquelle in Verbindung mit einem Polycarbonatfilter, um die Ultraviolettstrahlung zu entfernen,



und einem Schott a-113-Interferenzfilter, um die AM 1,5-Typ Solaremission zu simulieren.

Die Emissionsspektren werden mit einem Spex Fluorolog II gemessen, der mit einer 450 W Xenon Lichtquelle ausgestattet ist. Die gemessene Anregung und die Emissionsspektren werden routinemäßig hinsichtlich wellenlängenabhängiger Merkmale korrigiert, wobei Korrekturfaktoren verwendet werden, die durch eine 150 W Halogenlampe des National Bureau of Standards generiert werden. Der Emissionsdetektor ist ein Hamamatsu R2658 Fotomultiplier, der die korrigierte Emissionsmessung über einen Bereich von 250 bis 1000 nm erstreckt. Alle Lösungen wurden hergestellt, indem die geeignete Menge des Komplexes in dem gewünschten Lösungsmittel gelöst wurde, um typisch eine  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  Lösung zu erhalten. Die Lösungen wurden durch Frieren, Pumpen und Tau-Methoden entgast. Niedrige Temperaturmessungen wurden mit einem Oxford-Instrument-Kryostat durchgeführt.

Die Emissionslebensdauer wurde gemessen, indem die Probe mit einem aktiven phasenstabilen Nd YAG-Laserimpuls angeregt wurde, wobei die Doppellinienfrequenz bei 532 nm verwendet wird. Der Emissionszerfall wird mit einem Tektronix DAS 602A digitalisierenden Signalanalysegerät verfolgt. Die digitalisierten xy-Daten werden nacheinander analysiert und an ein exponentielles Modell angepaßt. Die Probenkonzentration waren typischerweise  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Die optischen Dichten wurden von einem Spektrum genommen, das mit einem Cary 5 Spektrometer aufgezeichnet worden ist.

#### Anwendungsbeispiel E

Eine Photovoltaikeinrichtung, wie sie in Figur 1 gezeigt ist, basiert auf der Sensibilisierung eines transparenten  $\text{TiO}_2$ -Films, der aus kolloidalen Titandioxid-Teilchen hergestellt ist, welche auf einem leitenden Glasträger abgeschieden und

22.05.01

gesintert sind, um einen zusammenhängenden hochporösen halbleitenden Film zu erhalten.

Kolloidale Titandioxid-Teilchen von etwa 8 nm werden durch Hydrolyse von Titanisopropoxid wie folgt hergestellt:

125 ml Titanisopropoxid wird zu einer Lösung von 0,1 M Salpetersäure in 750 ml Wasser unter Rühren gegeben. Es wird ein Niederschlag von amorphem Titandioxid unter diesen Bedingungen gebildet. Dieser wird etwa 8 Stunden auf 80° unter kräftigem Rühren erwärmt, wodurch eine Peptisierung des Niederschlags und die Bildung einer klaren Lösung von kolloidalem Anastas erfolgt. Das bei der Hydrolyse gebildete Propanol läßt man während der Erwärmung verdampfen. Die kolloidale Lösung wird dann bei 230 bis 240°C in einem Druckkessel aus Titanmetall oder Teflon 2 bis 20 Stunden, vorzugsweise 16 Stunden, in einem Autoklaven behandelt. Das gebildete Sol, das etwas Niederschlag enthält, wird gerührt oder geschüttelt, um den Niederschlag zu suspendieren. Das gebildete Sol abzüglich eines Niederschlags, der sich nicht suspendieren läßt, wird durch Eindampfen des Lösungsmittels in Vakuum bei Raumtemperatur konzentriert, bis eine viskose Lösung erhalten wird, die die kolloidalen Partikel enthält. Eine typische Konzentration an dieser Stelle beträgt 200 g/l. Während dieser Stufe kann ein Polyethylenoxidpolymer, beispielsweise Carbowax 20M von Union Carbide oder Triton X-405 zugegeben werden, um die Dicke der Schicht, welche ohne Risse abgeschieden worden ist, zu erhöhen. Das Polymer wird in einer Menge von 30 bis 50, vorzugsweise 40 Gew.%  $\text{TiO}_2$  zugegeben.

Die Elektroden zur Sensibilisierung werden aus der kolloidalen Lösung wie folgt gebildet:

Ein geeignetes Substrat, beispielsweise ein 3 x 6 cm Stück leitendes, mit Zinnoxid beschichtetes Glas, beispielsweise von Asahi Corp. (aber auch Titanmetall oder irgendeine flache leitende Oberfläche) werden mit der leitenden Oberfläche nach oben angeordnet und geeignete Abstandhalter, beispielsweise ein 50 bis 100 Mikrometer, vorzugsweise 80 Mikrometer dickes Kunststoffband, wird entlang jeder Kante angebracht. Eine geeignete Menge des Sols, beispielsweise 50 Mikroliter Sol mit 80 g/l  $\text{TiO}_2$  und 40 % Carbowax 20M für das oben genannte Substrat, werden entlang einem Ende des Substrats pipetiert. Das Sol breitet sich über das Substrat aus, wenn mit einem flachen spitzen Glasteil mit den Enden entlang der Abstandshalter gefahren wird. Damit kontrollieren die Abstandshalter, die Viskosität des Sols und die Konzentration des Sols, die Menge des abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ . Der so verteilte Film wird an der Raumluft getrocknet, bis er sichtbar trocken ist und dann vorzugsweise 20 weitere Minuten. Nach dem Trocknen wird die Elektrode bei 400 bis 500°C, vorzugsweise 450, wenigstens 20 Minuten gebrannt. Falls die Sole im Autoklaven unter 170°C behandelt werden, müssen Abstandshalter von weniger als 40 Mikrometer benutzt werden und der Prozeß muß zweimal wiederholt werden, um einen 8 bis 10 Mikrometer dicken  $\text{TiO}_2$ -Film zu erhalten.

Mit dieser Methode sind Elektroden bis zu 10 cm x 10 cm hergestellt worden. Das Sol kann auf die Substrate auch durch Schleuderbeschichtung und Tauchbeschichtung aufgetragen werden.

Die Elektrode kann dann mit normaler Glasschneidetechnik auf die gewünschte Größe geschnitten werden. Unmittelbar vor dem Auftragen des lichtempfindlichen Mittels wird die Elektrode nochmals bei 450 bis 550, vorzugsweise 500°C 2 bis 12, vorzugsweise 6 Stunden gebrannt. Für einige Lösungsmittel- und Farbstoffkombinationen wird die Oberfläche der Elektrode

verbessert (im Hinblick auf die Elektroneninjektion), indem die Elektrode 5 bis 10, vorzugsweise siebenmal bei 500°C für 2 bis 6 Stunden gebrannt wird, wobei sie zwischen jedem Brennen entweder 10 Stunden an der Luft oder eine Stunde eingetaucht ist, in Wasser 0,5 Salpetersäure oder 0,5M HCl. Die Säurelösungen werden vor dem Einsatz mit gelöstem  $\text{TiO}_2$  gesättigt. Nach dem letzten Brennen, unmittelbar nach dem Kühlen werden die Elektroden in die Lösung des lichtempfindlichen Mittels gegeben. Vorzugsweise wird eine ethanolische (oder Alkohol/Dimethylsulfoxid-Gemisch)Lösung hergestellt, welche den Komplex des Beispiels 1 enthält. Je nach dem lichtempfindlichen Mittel werden 4 bis 24 Stunden benötigt, damit die Elektrode die volle Farbe erreicht. Die volle Farbe kann mit dem Auge bestimmt werden, oder indem der Durchlaßgrad des Farbstoffs im sichtbaren Lichtbereich mehrmals bestimmt wird.

Nach dem Entfernen aus der Farbstofflösung wird aus der Elektrode eine Photovoltaikzelle wie folgt hergestellt:

Transparente Gegenelektroden werden aus dem gleichen Typ leitendem Asahi-Glas hergestellt, wie die Arbeitselektroden. Die Gegenelektroden werden nicht mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet. Statt dessen wird das Äquivalent von 10 Pt-Monoschichten elektrochemisch auf dem leitenden Glas abgeschieden. Die transparente Natur der Gegenelektrode wird durch die Pt-Abscheidung nicht beeinträchtigt, ihre Durchlässigkeit im sichtbaren und nahen Infrarot bleibt über 60 %. Das Pt wirkt als Elektrokatalysator, der die Geschwindigkeit der Reduktion des Elektronenübergangsmediators, d. h. Trijodid, an der Gegenelektrode erhöht. Statt dessen kann ein dünnes Titanblech, das porös und wie oben mit Pt beschichtet sein kann, als Gegenelektrode verwendet werden kann. Im Falle einer porösen Platte ist eine zweite Platte aus undurchlässigem

Material hinter der Gegenelektrode erforderlich, beispielsweise Kunststoff, Glas oder Metall.

Für den Elektrolyt wird ein Reservoir gebildet, indem zwei etwa 1 mm tiefe und 1,5 mm breite und 20 mm lange Ritze in die Oberfläche der Gegenelektrode nahe der Kanten der Glasplatte eingraviert werden. Das Reservoir kann auch außen an den Glasplatten oder hinter der Gegenelektrode im Fall einer porösen Gegenelektrode angebracht werden.

Die Gegenelektrode ist direkt auf der Oberseite der Arbeitselektrode angeordnet, um eine Sandwich-Konfiguration zu erhalten. Die Reservoirs werden mit Elektrolytlösung gefüllt, welche aus der oben angegebenen Liste ausgewählt wird, vorzugsweise 85 Gew.% Ethylencarbonat, 15 % Propylencarbonat und 0,5M Kaliumjodid und 40mM Jod. Eine Menge von LiJ oder Tetraalkylammoniumjodid kann vorhanden sein, (vorzugsweise 20mM), je nach der gewünschten Spannung. Die Zelle wird an der Kante mit einer gegenüber dem gewählten Lösungsmittel kompatiblen Dichtung abgedichtet, welche mit einem Klebstoff dicht verbunden wird. Die Dichtung und der Klebstoff können das gleiche Material sein, beispielsweise ein Silikonklebstoff im Falle von Alkohollösungsmitteln oder beispielsweise Polyethylen oder ein Epoxyharz (oder ein mechanischer Verschluss) im Falle von Ethylencarbonat. Das Benetzen des Raumes zwischen den beiden Elektroden durch den Elektrolyten, der in die Reservoirs injiziert worden ist, erfolgt spontan durch Kapillarwirkung.

Die Anwendungsbeispiele A bis E können wiederholt werden, indem anstelle der Verbindung des Beispiels 2 die gleiche Menge von 4,4-Dicarboxy- oder 4,4-Dialkyl-bipyridyl-ruthenium-Farbstoffe der Beispiele 1 und 3 bis 19 verwendet wird.

22.05.01

93919105.2 - 0 613 466

16681

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (I)



in der

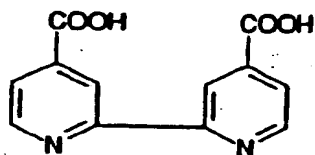
n 1 oder 2 ist;

Ru Ruthenium ist;

jedes X unabhängig ausgewählt wird aus Cl, SCN, H<sub>2</sub>O, Br, J, CN, -NCO und SeCN;

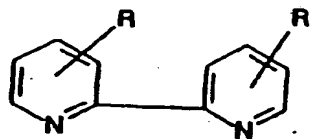
und

L ein Ligand der Formel

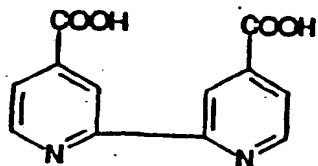


ist

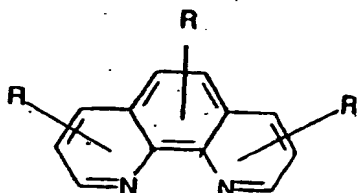
und

L<sub>1</sub> ausgewählt wird aus einem Liganden der Formeln (a) bis (g)

(a)

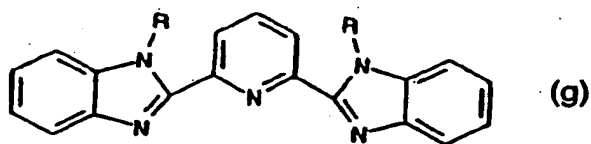
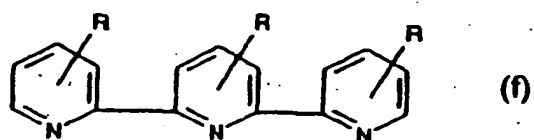
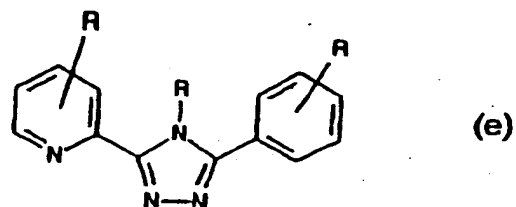


(b)



(c)

22.05.01



worin jedes R unabhängig ausgewählt wird aus OH, Wasserstoff,  $C_{1-20}$ Alkyl,  $-OR_a$  oder  $-N(R_a)_2$  und jedes  $R_a$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_{1-4}$ Alkyl ist.

2. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, in der X Cl, CN,  $-NCO$  oder  $-SCN$  ist.

3. Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, in der  $L_1$  ausgewählt wird aus einem Liganden der Formel (a), worin R OH, Wasserstoff oder  $C_{1-20}$ Alkyl ist, der Formel (b) oder der Formel (c), worin R Wasserstoff ist.

22.05.3.01

4. Eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 3, in der  $L_1$  ausgewählt wird aus einem Liganden der Formel (a), worin R Wasserstoff oder  $C_{1-20}$ Alkyl ist, oder der Formel (b).

5. Cis- oder trans-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxalat)-ruthenium (II).

6. Cis-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxalat)-ruthenium (II).

7. Photovoltaikzelle, welche eine elektrisch leitende Schicht umfaßt, die auf einem Träger abgeschieden ist, auf dem eine oder mehrere Titandioxidschichten aufgebracht worden sind, gekennzeichnet durch das Aufbringen einer Verbindung der vorstehend definierten Formel (I) (als fotosensibilisierendes Mittel) auf die  $TiO_2$ -Schicht.

8. Photovoltaikzelle, welche umfaßt:

- i) zwei Elektroden, von denen wenigstens eine transparent ist und einen Durchlaßgrad für sichtbares Licht von wenigstens 60 % besitzt, wobei die Platten so angeordnet sind, dass zwischen ihnen ein Behälter gebildet wird, in welchem Behälter ein Elektrolyt angeordnet ist, wobei eine der Elektroden einen Titandioxidfilm aufweist, welcher mit einem fotosensibilisierendem Mittel beschichtet ist; und
  - ii) Mittel zum Durchgang eines von der Zelle erzeugten elektrischen Stromes,
- dadurch gekennzeichnet, dass das fotosensibilisierende Mittel eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

9. Photovoltaikzelle, welche umfaßt:



22.05.01

- i) eine elektrisch leitende erste Platte, auf die ein  $\text{TiO}_2$ -Film aufgebracht ist, welcher mit einem fotosensibilisierenden Mittel beschichtet ist; und
- ii) eine leitfähige zweite Platte ohne einem  $\text{TiO}_2$ -Film, welche von der ersten Platte durch eine dünne Elektrolytschicht getrennt ist, wobei der Durchlaßgrad für sichtbares Licht wenigstens einer der Platten mindestens 60 % beträgt,

dadurch gekennzeichnet, dass das fotosensibilisierende Mittel eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

22.05.01

93919105.2 - 0613466

Figur 1

